

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000016897 A**

(43) Date of publication of application: **18.01.00**

(51) Int. Cl.

C30B 15/20
C30B 29/06

(21) Application number: **10188598**

(22) Date of filing: **03.07.98**

(71) Applicant: **SUMITOMO METAL IND LTD**

(72) Inventor:
OKUI MASAHIKO
NISHIMOTO MANABU
EGASHIRA KAZUYUKI
KUBO TAKAYUKI
HORII JUNJI
KIZAKI SHINGO

**(54) PRODUCTION OF HIGH QUALITY SILICON
SINGLE CRYSTAL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for growing a high-quality single crystal capable of providing a wafer having minimized Grown-in defects such as dislocation clusters and infrared scatterers, and having a large diameter and a long length by a CZ(Czochralski) method.

SOLUTION: This method for producing a high-quality silicon single crystal comprises growing the single

crystal under a condition having $2.6^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ temperature gradient in the vertical direction parallel to the center axis at the crystal center part in a part within a temperature range from the solidifying point of the single crystal to $1,250^{\circ}\text{C}$, and a temperature gradient at the outer periphery part smaller than that of the center part, and regulated so that the outer diameter of a ring-like oxidation-induced stacking fault may be included within the range of 0-60% of the diameter of the crystal.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-16897
(P2000-16897A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 3 0 B 15/20		C 3 0 B 15/20	4 G 0 5 0
29/06	5 0 2	29/06	5 0 2 H 4 G 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-188598

(22) 出願日 平成10年7月3日 (1998.7.3)

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 奥井 正彦

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(72) 発明者 西元 学

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(74) 代理人 100103481

弁理士 森 道雄 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高品質シリコン単結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 C Z法にて転位クラスターや赤外線散乱体のようなGrown-in欠陥を、できるだけ少なくしたウェーハを採取できる大径長尺の高品質単結晶の育成方法の提供。

【解決手段】 育成時の単結晶の凝固点から1250℃までの温度範囲の部分において、中心軸に平行な垂直方向の温度勾配が、結晶中心部では2.6℃/mm以上、外周面部では中心部よりも小さい温度勾配であって、かつリング状酸化誘起積層欠陥の外径が育成された結晶の直径の0~60%の範囲に含まれる条件にて育成する、高品質シリコン単結晶の製造方法。

【特許請求の範囲】

育成時の単結晶の凝固点から1250℃までの温度範囲の部分において、結晶の引き上げ軸に平行な垂直方向の温度勾配が、外周面部の方が中心部よりも小さく、かつ中心部では2.6℃/mm以上であり、そしてリング状酸化誘起積層欠陥の外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれる条件にて育成することを特徴とする、高品質シリコン単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体材料として使用されるシリコンウェーハ用の単結晶に関し、より詳しくはチョクラルスキー法（以下CZ法という）により育成するウェーハ用シリコン単結晶の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体材料のシリコンウェーハに用いるシリコン単結晶を製造するには種々の方法があるが、その中で最も広く採用されている方法がCZ法による単結晶育成方法である。図1は、通常のCZ法による単結晶育成装置の模式的断面図である。この図においてルツボ1は、有底円筒状の石英製内層保持容器1aと、その外側に嵌合された同じ形状の有底円筒黒鉛製の外層保持容器1bとから構成されている。このルツボ1は、所要の速度で回転できる支持軸1cに支持され、ルツボ1の外側には円筒状ヒーター2が同心位置に配設されている。ルツボ1の中心軸上方には引き上げ棒あるいはワイヤー等からなる回転できる引き上げ軸4が配設され、その下部先端にはシードチャック5が設置されている。単結晶を成長させるときは、ルツボ1の内部にはヒーター2により加熱溶融した原料シリコンの溶融液3を充填し、引き上げ軸のシードチャック5に取り付けられた種結晶を、始めに溶融液3の表面に接触させる。次いで支持軸1cにより回転されるルツボと、同方向または逆方向に引き上げ軸を回転させながら引き上げて、種結晶の先端に溶融液3を凝固成長させていくことによって単結晶を育成する。

【0003】単結晶の育成は、まず結晶を無転位化するために種結晶に付着した初期径よりも細く成長させるシード絞りをおこない、次ぎに所要単結晶ボディ直径とするためのショルダー部を形成させ、その後、肩変えして一定ボディ直径で単結晶を育成する。所定の長さまで育成すると、無転位の状態で単結晶を溶融液から切り離すためにテイル絞りをおこない育成を終了する。溶融液から切り離された単結晶は、育成装置から取り出され、所定の条件で冷却されて、結晶軸と垂直にスライスされウェーハに加工される。このようにして得られたウェーハは、種々のデバイスの基板材料として用いられる。

【0004】ウェーハが切り出される部分には、結晶の欠陥ができるだけ少なくなるように条件を厳選して単結

晶は製造されるが、その育成条件によりウェーハには結晶軸を中心とするリング状の酸化誘起積層欠陥—以下OSF(Oxygen induced Stacking Fault)という—が発生する。OSFはウェーハを熱処理することによって現れてくる欠陥であるが、その他に、ウェーハにはGrown-in欠陥と呼ばれる単結晶の育成時にその原因となるものが形成され、ウェーハの熱処理ないしは特定の評価処理をすることにより検出される欠陥がある。これらの欠陥は、いずれもその上に形成されるデバイス回路に悪影響をおよぼす。したがって、デバイスがより小さくそしてより高集積度化していく傾向にともない、ウェーハ用単結晶のこれら欠陥の低減に対する要求は、ますます厳しくなっている。

【0005】図2は、CZ法によって単結晶を育成した場合の、一般的な単結晶引き上げ速度と上記欠陥の発生位置との関係を、模式的に説明した図である。生産性を維持し、健全な単結晶を得る育成速度の範囲内にて、引き上げ速度を変え成長させた単結晶について、結晶の成長軸に垂直に切断されたウェーハの面に欠陥を観察すれば次のようになる。ショルダー部を形成させた後、育成速度を下げると、結晶外周部からリング状OSFが現れ、このリング状OSFは育成速度の低下にともない、その径が次第に小さくなり、やがてはウェーハ全面がリング状OSFの外側部分に相当するものになってしまう。すなわち、リング状OSFを基準にすれば、育成速度の速い場合は、リング状OSFの内側領域の単結晶となり、遅い場合はリング状OSFの外側領域の単結晶となる。この内側領域の結晶にも外側領域の結晶にもGrown-in欠陥が発生するが、その欠陥の様相はそれぞれ異なり、内側領域には赤外線散乱体と呼ばれる欠陥(COP、FPDともいわれ、それぞれ検出するための評価方法が異なるが、すべて同一の欠陥種)、外側領域には転位クラスターと呼ばれる欠陥が検出される。OSFは、デバイス作製の高温熱酸化プロセスで顕在化してリーク電流増大など電気的特性を悪くし、転位クラスターもデバイス特性を著しく劣化させることから、通常は育成速度を調整して、リング状OSFがウェーハの外周部に位置するように単結晶を製造する。一方赤外線散乱体欠陥は、初期の酸化膜耐圧性を劣化させる因子であり、これでもできるだけ少なくしなければならない。

【0006】最近、デバイス製造工程が低温化し、高温処理で発生しやすいOSFの悪影響が低減されてきたこと、および結晶が低酸素化してきたこともあって、リング状OSFは、デバイス特性を劣化させる因子として、それほど大きな問題にはならなくなっている。しかし、Grown-in欠陥の低減を目的に、リング状OSFの位置を変えることも種々検討されている。リング状OSFの位置には、育成単結晶の最高温部の引き上げ軸方向の温度勾配とそのときの引き上げ速度が大きく影響する。引き上げ速度が同一であれば温度勾配を小さくし、また

は温度勾配が同一であれば引き上げ速度を大きくして、リング状OSFを外周側に移動させることができるが、そのようにしてリング状OSFの位置を変えることにより、Grown-in欠陥の発生要因を低減させ得る可能性がある。

【0007】例えば、特開平8-330316号公報では、単結晶育成時の引き上げ速度と結晶内の温度勾配を制御して、転位クラスターを生成させることなくリング状OSFの外側部分のみを全面に広げる方法の発明が提示されている。しかし、この方法は非常に限られた育成条件、すなわち極めて狭く限定された面内の温度勾配と引き上げ条件とを同時に要求されるので、大径化し大量生産を要求される製造現場では採用困難である。また特開平7-257991号公報、およびJournal of Crystal Growth;151 (1995), p.273-277.には、引き上げ軸方向の温度勾配を大きくすることにより、高速の引き上げ育成条件でリング状OSFを単結晶の中心側に消滅させ、結晶全面を外側領域にすることができる製造方法が開示されている。しかし、この場合、Grown-in欠陥を低減する対策については何も示されていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、CZ法にて転位クラスターや赤外線散乱体のようなGrown-in欠陥をできるだけ少なくしたウェーハを採取できる大径長尺の高品質単結晶を、容易に製造し得る単結晶育成方法の提供にある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、直径が6インチ、および8インチの単結晶の通常生産の育成方法を基本とし、その範囲内にて種々条件を変え、Grown-in欠陥におよぼす育成条件の影響を調査した。

【0010】調査の方法は、育成後の単結晶の種々の位置から試験片を結晶軸方向に垂直に切り出してウェーハ状に加工し、それらを用いて欠陥の検出をおこない、単結晶全体としての欠陥分布を確認した。各欠陥の分布状態検出は、ウェーハを硝酸銅水溶液に浸漬してCuを付着させ、900℃にて20分間加熱する熱処理（A法）をおこなった後のX線トポグラフ法によった。酸素濃度が低くなると、この条件ではOSFの分布が十分観察できないことがあるので、その場合は試験片のウェーハを約650℃に到達した炉内に投入し、5℃/分にて900℃まで加熱後、20時間均熱し、その後10℃/分で1000℃に昇温し、その温度で10時間均熱する熱処理（B法）を施した後、X線トポグラフ法を適用した。転位クラスター欠陥の密度については、試験片ウェーハの表面をSecco液にてエッチし、光学顕微鏡を用いて欠陥観察をおこなった。また、赤外線散乱体については赤外線トモグラフィの手法を用いた。

【0011】これらOSF、酸素析出物、転位クラスターおよび赤外線散乱体等の欠陥は、種々の育成条件の組

み合わせによりその単結晶内での分布が様々に変化する。そこで発生状況を単純化するため、他の要因をできるだけ一定とし、引き上げ速度のみ変化させた場合の欠陥の分布を模式的に整理してみると、前出の図2のような結果が得られる。リング状OSFがウェーハ内にある場合、例えば図2のA位置から採取したリング状OSFの径が単結晶直径の約1/2のところにあるようなウェーハでは、リング状OSFの外側の外周近くには転位クラスター欠陥、内側の中心部には赤外線散乱体欠陥が分布している。

【0012】このA位置のウェーハの欠陥分布を詳細に調べると、リング状OSFのすぐ外側に酸素析出が生じやすい領域、すなわち酸素析出促進領域があり、さらにその外側に転位クラスターなどの欠陥が検出されない無欠陥領域が存在し、そして最も外周に近い部分には転位クラスター欠陥の発生しやすい領域のあることがわかる。また、リング状OSFの内側にもリングに接して赤外線散乱体の検出できない無欠陥領域が存在していることもわかった。そこでこの無欠陥領域を拡大することができれば、欠陥の極めて少ないウェーハが得られるのではないかと考え、さらに検討を進めることとした。

【0013】リング状OSFと酸素析出促進領域には、赤外線散乱体および転位クラスター欠陥は見出されない。前述のように、デバイス製造工程が低温化し結晶が低酸素化することによって、OSFおよび酸素析出の悪影響の問題は低減されてきており、リング状OSFの存在は以前ほど重要ではなくなっている。したがって、無欠陥領域にリング状OSFと酸素析出促進領域を加えた部分の拡大が可能なら、Grown-in欠陥を低減できると考えられた。

【0014】リング状OSFの成因については、諸説があり必ずしも明らかではない。現象として知られているのは、単結晶育成の引き上げ速度を速くするとリング径は外側へ連続的に拡大し、遅くすると収縮して小さくなり消滅することである。ここで、図2の引き上げ速度変化に基づくリング状OSFの分布を見れば、V字をしていることが明らかである。そしてリング状OSFに接して内外の狭い範囲に無欠陥領域があることから、このV字の形態をできるだけ上開きに、可能なら水平にして、その時のリング状OSFがウェーハ内の適当な位置に来る育成条件を見出すことができれば、欠陥の極めて少ないウェーハを採取し得る単結晶ができるはずである。リング状OSFの位置は、上記の引き上げ速度の他、凝固後の冷却速度ないしは引き上げ軸方向の温度勾配も大きく影響するとされている。

【0015】そこで次に、引き上げ中の単結晶の冷却について、単なる自然放冷ではなく、冷却条件を制御して凝固後の単結晶内部の温度分布を積極的に変えることを検討した。ただし、引き上げ育成中の単結晶内部温度分布は実測困難なので、伝熱解析シミュレーション法によ

10

20

30

40

50

り、計算で求めることにした。

【0016】図3に、引き上げ中の単結晶内部の温度分布を模式的に示す。通常、引き上げ中の単結晶は表面から冷却されるので、図3(a)に示すように内部よりも表面の方が温度が低下する。すなわち垂直の引き上げ軸に対し水平であるウェーハ面を考えれば、中央部の温度が高く周辺部が低い。凝固がほぼ溶融液面に等しい水平面で進行しているとすれば、凝固直後の水平面における温度は中心部も外周部も同じであるので、育成中単結晶の固液界面から少し離れた位置における引き上げ軸と平行な垂直方向の温度分布を考えると、中心部の温度勾配よりも、外周部部の温度勾配の方が大きくなっている。

【0017】これに対し、引き上げ中の単結晶表面の冷却方法を変え、単結晶内部が通常とは違った温度分布となるようにして、種々異なる条件で単結晶を育成し、これから採取したウェーハの欠陥の分布を調査したところ、次のようなことが明らかになった。

(i) 単結晶の中心部の温度が凝固直後(1412℃)から1250℃までの冷却の過程で、単結晶内部の温度分布を変えると、リング状OSFは外径は同じでもその幅を広くすることができる。

(ii) リング状OSFの幅が広がると、そのすぐ外側の酸素析出促進領域および無欠陥領域の幅も広がる。

(iii) リング状OSFの幅を広げる結果をもたらす引き上げ中の温度分布は、単結晶引き上げ軸に平行な垂直方向の温度勾配が、結晶中心部よりも外周部の方が小さいこと、すなわち図3(b)に示すように、結晶内水平面ないしはウェーハ面で中心部よりも周辺部の方が温度が高いことである。

【0018】(ix) 垂直方向の温度勾配を、結晶中心部よりも外周部の方が小さくなるようにするためには、ホットゾーン、すなわち引き上げ中の単結晶部分における冷却方法を変えなければならないが、欠陥の少ない単結晶を得るためには、単結晶全体の垂直方向の温度勾配を従来より大きくして、引き上げ速度を速くすることも実現させる必要がある。

【0019】前述のように、リング状OSFの存在は必ずしも重要問題ではないとしても、その位置を知ることには単結晶の育成条件を定めるのに一つの指針となると考えられた。そこで、リング状OSFの位置と引き上げ中の結晶内温度分布との関係から、無欠陥領域をできるだけ広げる育成条件を選定することとした。その場合、リング状OSFの幅が変化するので、得られた単結晶から採取したウェーハにて、前述のA法またはB法により検出できるリング状OSFの外径を測定した。このようにして、リング状OSFの外径と、単結晶引き上げ中の結晶内温度分布とが欠陥分布におよぼす影響を明らかにすることができ、本発明を完成するに至ったのである。すなわち、本発明方法の要旨とするところは以下の通りである。

【0020】育成時の単結晶の凝固点から1250℃までの温度範囲の部分において、結晶の引き上げ軸に平行な垂直方向の温度勾配が、外周部の方が中心部よりも小さく、かつ中心部では2.6℃/mm以上であり、そしてリング状酸化誘起積層欠陥の外径が育成された結晶の直径の0～60%の範囲に含まれる条件にて育成することを特徴とする、高品質シリコン単結晶の製造方法。

【0021】冷却時の温度分布を変えたとなぜ無欠陥領域が拡大するのか、その理由については次のように考えられる。まず、単結晶育成の引き上げ時、溶融液は凝固して固体結晶に変化していくが、ランダムな原子配列の液相から整然と原子が配列する固相に移行するため、その固液境界面近傍の固相には有るべき原子の欠けた空孔や、余分のSi原子が原子の結晶格子配列の間に入り込んだ格子間原子が大量に存在する。原子間間隔の大きい液体が固体に変化するので、凝固直後は格子間原子よりも原子が欠けた状態の空孔の方が多くと推定される。引き上げにより凝固して単結晶になった部分が固液界面から離れるにつれて、原子や空孔の移動や拡散、あるいは空孔と格子間原子の合体などによってこれらはほとんど消失し、整然とした原子配列となっていくが、どうしても多少は残存することになる。

【0022】凝固の過程で取り込まれた空孔と格子間原子とは、数としては空孔の方が多く、そして高温の間かなり自由に結晶内を動き回ることができ、その移動速度または拡散速度は、空孔の方が格子間原子より速い。そしてこれらの空孔や格子間原子は次のように、主として温度勾配に基づく拡散、表面への拡散、および合体などの過程で消失し低減していくと考えられる。

【0023】まず、高温の結晶中の空孔や格子間原子の飽和限界濃度は、いずれも温度が低いほど低下する。このため、同じ量存在していたとしても、実質的な効果として温度の低い方が濃度としては高く、温度の高い方は濃度が低いことになる。育成中の単結晶には垂直方向に温度勾配があり、この温度の違いによる実質的な濃度差のため、低温側から高温側、すなわち育成されつつある単結晶の上方から固液界面の方向への拡散が起きており、温度が低下するほど空孔や格子間原子の数は低減していく。そして、空孔は結晶格子を構成する原子が欠けた状態であり、格子間原子は原子が余計に存在する状態なので、この二つがぶつかれば、お互いに相補い合体して消失し、完全な結晶格子となる。

【0024】育成中の結晶の垂直軸方向の温度勾配は、引き上げ速度が変わってもほとんど変化しない。すなわち温度勾配が同じであれば空孔の固液界面方向へ拡散していく時間当たりの量が同じなので、引き上げ速度が速くなると、過剰の空孔が取り残された状態で温度が低下していき、表面への拡散や合体による消失が進んでも、これが結晶内に欠陥となって痕跡を残す結果となり、赤外線散乱体の原因になると考えられる。一方、引き上げ

速度が遅い場合、空孔の拡散消失は十分進むが格子間原子は空孔よりも拡散速度が遅いため、これが残されたまま温度が低下して転位クラスターの原因となる。このように、図2において引き上げ速度が速い場合の欠陥は赤外線散乱体が主となり、引き上げ速度が遅い場合には転位クラスターが主となるのは、このような理由によると考えられる。

【0025】しかし、その中間の引き上げ速度の場合、例えば、図2のAの引き上げ速度の位置から採取したウェーハを調べると、中心部には赤外線散乱体欠陥、外周近くには転位クラスター欠陥が主として分布し、その間の部分にはリング状OSF、酸素析出促進領域、および無欠陥領域がある。通常の単結晶引き上げ育成方法の場合、図3(a)に示したように単結晶の中心部より表面部の方が垂直軸方向の温度勾配は大きい。このことは、温度勾配に基づく拡散が表面部では中心部より速く進み、空孔の方が拡散速度が速いので、引き上げ速度が遅くなると格子間原子の濃度が相対的に大きくなり、転位クラスター欠陥が現れるようになる。この時点において、温度勾配の小さい中心部ではまだ空孔が相対的に多く存在し、その結果、赤外線散乱体欠陥となって残存する。そしてそれらの中間部では、空孔と格子間原子の数がバランスし、この二つが合体して単結晶の欠陥の原因となるものが消失してしまうので、無欠陥領域ができると考えられる。OSF生成の原因は、酸素析出物が核になるためとも言われており、リング状OSFに接して酸素析出促進領域が存在することも、これを裏付けているようである。

【0026】このようにして、空孔や格子間原子の移動が容易な、すなわち温度が高く拡散速度が大きい時期に、空孔と格子間原子の数がバランスする位置にて無欠陥領域が発生するとすれば、引き上げ速度が速ければ空孔の拡散低減が不十分でバランスする位置が外側に移動し、引き上げ速度が遅くなれば、空孔の量が減ってバランス位置が中心部に近くなり、外周近くの部分での転位クラスター欠陥発生部分が増加するのであろう。ここで、空孔と格子間原子の数がバランスする位置よりも、多少空孔が多い場所に空孔を消費する形で酸素析出が起こりやすいとすれば、無欠陥領域の内側に隣接する部分にて酸素析出やリング状OSFが発生する結果になるのではないと思われる。

【0027】無欠陥領域の生成原因が空孔と格子間原子の数のバランスによっており、そのバランスは、上述のように凝固直後の高温域での垂直方向の温度勾配により支配されるとすれば、無欠陥領域の拡大には、引き上げ中の単結晶における垂直軸方向の温度勾配が、中心部外周表面部とで等しくなるようにして、引き上げ速度を調整すればよいと考えられる。しかし実際には、温度勾配を全く同じにすれば、中心部の赤外線散乱体がほぼ消失する条件で、ウェーハの周辺部に転位クラスターが現れ

る傾向があり、ウェーハ全体としてのGrown-in欠陥を低減させるには狭い条件で育成しなければならない。これは、空孔や格子間原子はいずれも結晶の表面にまで達すると消失してしまうので、単結晶の表面に近い部分ではこれらの濃度が低く、内部から表面への水平方向の濃度拡散が起きているためと考えられる。この場合も、空孔の方が拡散速度が速いため格子間原子の濃度が相対的に増加して、表面部に転位クラスターを発生させる傾向となる。したがって、中心部よりも表面部の垂直方向温度勾配を小さくしてやれば、空孔の表面への拡散による消失を補うことができ、表面近くでの転位クラスター発生を抑止できるのである。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明の方法を単結晶育成に適用する場合、単結晶が凝固後1250℃に冷却するまでの温度範囲にて、結晶内温度分布を制御する。1250℃までとするのは、これを下回る温度にまで冷却されると、温度分布の制御による無欠陥領域拡大の効果が得られなくなるからである。

【0029】育成中の凝固後1250℃に冷却するまでの温度範囲における単結晶中心部の垂直方向の温度勾配は、2.6℃/mm以上となるようにする。これは、2.6℃/mmを下回るとリング状OSFの幅を広げることは困難となり、Grown-in欠陥のない部分を拡大することができなくなるからである。これは、空孔の単結晶表面方向への拡散よりも、温度勾配による垂直方向の拡散による消失を優先させ、リング状OSFの幅を広げるために重要であると考えられる。この温度勾配は、Grown-in欠陥の発生抑止の点では大きくてもかまわないが、冷却手段をより一層強化する必要がある、その上短距離での収縮による歪みのため、好ましくない転位が発生するので、現実には6.0℃/mm程度までである。なお望ましいのは3.5～4.5℃/mmである。

【0030】また本発明では、単結晶の引き上げ育成中の凝固点から1250℃まで冷却する部分において、中心軸に平行な垂直方向の温度勾配を、結晶中心部に対して外周面を小さくする。通常の育成の場合、単結晶引き上げ中のこの温度域においては、外周面部の温度勾配は中心部よりも大きい。すなわち、育成中の単結晶の固液境界面は、熔融液面とほぼ同じ面上にあり同じ温度であるので、熔融液面から垂直方向に等しい距離にある位置では、中心部に対し外周面の方が温度が低くなっている。

【0031】これに対して本発明方法の場合、外周面部の温度勾配を中心部より小さくするので、熔融液面から垂直方向に等しい距離にある位置では、外周部の温度は中心部より高くなる。言い換えれば、結晶の引き上げ軸に平行な垂直方向の温度勾配が、引き上げ軸に直交する面上の任意の位置においては、中心部とその位置を結ぶ線上のどの位置よりも小さい、ということである。この

ように、外周面部の垂直方向の温度勾配を、中心部より小さくするのは、これによりウェーハ上に観察されるリング状OSFの幅を広くすることができるからである。外周面部の温度勾配が中心部より大きくなると、リング状OSFの幅を広げることができなくなる。

【0032】単結晶から切り出した成長軸と垂直な面、すなわちウェーハ面に検出されるリング状OSFの外径は、育成された結晶の直径の0~60%となる範囲とする。このリング状OSFの外径は、育成速度により変化するが、引き上げ中の単結晶の温度条件、または育成中の単結晶のホットゾーンの構成により、同じ外径になる速度は異なる。そこで、育成に使用する設備にて、引き上げ速度を変えてリング状OSFの外径の変化を実験的に求め、その外径が上記範囲内となる速度で育成をおこなう。

【0033】ウェーハ面でのリング状OSFの検出は、通常おこなわれる手法でよいが、一例を示せば、ウェーハを硝酸銅水溶液に浸漬してCuを付着させ、900℃にて20分間加熱する熱処理（A法）をおこなった後の、X線トポグラフ法によりおこなう。ただし、酸素濃度が低くなると、この条件ではOSFの分布が十分観察できないことがあるので、その場合は、試験片のウェーハを約650℃に到達した炉内に投入し、5℃/分にて900℃まで加熱後、20時間均熱し、その後10℃/分で1000℃に昇温し、その温度で10時間均熱する熱処理（B法）を施した後、X線トポグラフ法を適用すればよい。

【0034】リング状OSFの外径が60%を超える速い引き上げ速度では、単結晶の中心部に赤外線散乱体が生ずる部分が残る。また引き上げ速度が遅くなるとリング状OSFの外径は次第に小さくなり、ついには0%となる。0%になった速度よりさらに引き上げ速度を低下させると、転位クラスター欠陥が発生してくるようになる。そこで、リング状OSFの外径が、単結晶の直径の0~60%となるような引き上げ速度で育成するものとする。

【0035】単結晶引き上げ育成時に、結晶の中心部の垂直方向の温度勾配を2.6℃/mm以上とし、外周面部では中心部より低い温度勾配とするには、引き上げ中の単結晶の上部は放冷ではなく強制的に冷却し、熔融液面から一定の高さまでは表面を保温ないしは加熱しなければならない。上部を冷却することにより、凝固直後の単結晶の中心部は熱伝導で冷却され、その外周部は保温ないしは加熱により内部よりも温度を高くすることができるのである。引き上げ中に単結晶上部を強制冷却するにはどんな方法でもよいが、冷却すべき部位に冷たい雰囲気ガスを吹き付けるとか、冷却した物体を近づける等の手段が適用できる。例えば、単結晶と同軸の水冷円筒で単結晶上部を覆う方法を採用するとすれば、円筒の下端を熔融液面から特定の距離だけあけて設置すると、単結晶の熔融液面から円筒の下端までの間の表面部は、熔融液面

からの輻射とルツボ加熱用のヒーターからの熱により保温され、単結晶上部の冷却による熱伝達から同じ水平位置の中心部は、より温度が低いという状況を実現できる。

【0036】その場合の単結晶内部の温度分布は、単結晶表面の温度実測と、伝熱解析シミュレーション法で計算により求める。この伝熱解析の方法は通常シリコン単結晶育成の際に用いられるシミュレーション法を適用すればよい。その場合、ホットゾーン、すなわち上記の単結晶内部の温度分布を実現するための熔融液面から上の冷却部分の構成を定めてから、育成中の単結晶に熱電対を挿入して温度を実測、あるいは引き上げ中の単結晶表面温度の測定などの方法によってデータを取り補正すれば、さらに正確に温度分布を推定できる。

【0037】なお、このように育成中単結晶の垂直方向の温度勾配の分布を制御するために冷却の制御をおこない、リング状OSFの外径を60%以下とする場合、とくに冷却を制御しない通常の場合に比して、引き上げ速度を速くしなければならない。このことは、より欠陥の少ない単結晶を、より速い引き上げ速度で育成できることを示している。

【0038】

【実施例】〔実施例1〕単結晶引き上げ装置を用いて、8インチのシリコン単結晶育成をおこなった。ルツボ内に原料として多結晶シリコン120kgを充填し、その中に結晶の電気抵抗が10Ωcm程度となるようにp型ドーパントのボロンを添加した。図4に、用いた単結晶引き上げ装置の断面の模式図を示すが、この単結晶引き上げ装置には引き上げる単結晶6の上部を冷却するために、下端を密閉し内部を水冷できるようにした2重のステンレス製の冷却用円筒7を、引き上げる単結晶の中心軸と同軸の位置にて上下に移動できるように取り付けてある。8インチのシリコン単結晶に対し、冷却用円筒7の内径は240mmとした。

【0039】装置内をアルゴン減圧の雰囲気とし、ヒーター2によりルツボ内シリコンを溶解した後、種結晶を熔融液3に接触させて引き上げ、ネック、ショルダー、ボディに移行した。冷却用円筒7は、その下端の位置を熔融液面から150mmとした。所定単結晶径に達してから、ヒーター2の電流を調整して引き上げ速度を1.5mm/minとして育成を継続し、冷却用円筒7の中にショルダーが入ったところで、引き上げ速度を下げ始めた。単結晶6の成長にともない、ルツボ内熔融液3は減少していくので、ルツボ1を上昇させて熔融液面は常に同じ位置にあるようにした。単結晶のボディ長さを800mmにまで成長させる間に、連続して引き上げ速度を低下させ、0.5mm/minに達してから、その状態でさらに200mm成長させた後、絞りをおこなって育成を終了した。引き上げ中の単結晶の熔融点から1250℃までの間の温度勾配については、伝熱解析シミュレーション計算の結果、結晶中心

部では3.8~4.0℃/mm、外周表面部では3.2~3.7℃/mmであり、引き上げ速度が変化しても、ほとんど変わらなかった。得られた単結晶を、結晶の中心軸に沿って縦方向に切断し、厚さ1.4mmの中心軸を含むスライス片を切り出して、16重量%の硝酸銅水溶液に浸漬してCuを付着させ、900℃にて20分間加熱し冷却後、X線トポグラフィにより欠陥の分布を調査した。

【0040】欠陥分布の調査結果を図5に示す。この図は育成の引き上げ速度に対応させた欠陥分布を模式的に示したものである。通常の、単結晶中心軸に対し垂直な面のウェーハを採取したとすれば、引き上げ速度が、0.87mm/minでリング状OSFの外径は結晶直径の60%となり、これより遅い引き上げ速度では小さくなる。この0.87mm/minの速度で引き上げた場合、中心部にリング状OSFの内側領域が残存するが、この部分の赤外線散乱体の密度は、従来の方法によるウェーハの1/3以下であった。引き上げ速度が0.85mm/min以下になると、リング状OSFはほぼ消失し、さらに0.79mm/minを下回るようになると、単結晶外周部近傍から転位クラスター欠陥が発生するようになる。

【0041】このように、育成中の単結晶の垂直方向の温度勾配が中心部より外周面の方が低くなるようにして、引き上げの速度を制御することにより、赤外線散乱体欠陥も、転位クラスター欠陥も極めて少ないウェーハの得られる単結晶が育成できることがわかる。

【0042】〔実施例2〕図4の、実施例1で用いた単結晶引き上げ装置により、8インチのシリコン単結晶の育成をおこなった。冷却用円筒およびその設定位置は実施例1と全く同様で、中心部より外周部が小さい同じ温度勾配とし、ショルダー形成後の引き上げ速度は、0.82~0.83mm/minのほぼ一定として、120kgの多結晶シリコンの素材からボディ長1000mmの単結晶を育成した。引き上げ中の単結晶の溶融点から1250℃までの間の温度勾配*

*は、伝熱解析シミュレーション計算の結果では、結晶中心部で3.9~4.0℃/mm、外周表面部では3.3~3.5℃/mmであった。

【0043】比較のため、同じ単結晶引き上げ装置を用い、今度は冷却用円筒7を取り去った従来方法での8インチの単結晶育成をおこなった。引き上げ速度は、従来と同様リング状OSFが外周部にくるよう、0.47mm/minとした。この場合の育成中単結晶の、溶融点から1250℃までの間の温度勾配は、伝熱解析シミュレーション計算の結果によれば、結晶中心部では2.0~2.1℃/mm、外周表面部では1.8~1.9℃/mmであった。

【0044】得られた2種の単結晶について、それぞれ上部、中央部および下部の3カ所から採取したウェーハにより、リング状OSFの外径を、実施例1と同様の手法により検出し測定した。また、各ウェーハの中心部、直径の1/2の位置、および外周部の3カ所から採取した試片により、赤外線散乱体欠陥の密度を赤外線トモグラフィ法、転位クラスター欠陥の密度をSeccoエッチング法にてそれぞれ調査した。さらにこのような欠陥の分布を調査したウェーハに隣接する位置より採取したウェーハにて、所定熱処理等をおこなった後、デバイスのゲート構造を施工し、25nmの酸化膜厚における初期酸化膜耐圧特性(TZDB)を測定し、その良品率を求めた。

【0045】表1に、これらの調査結果をまとめて示す。赤外線散乱体欠陥および転位クラスター欠陥の密度は、ウェーハの3カ所の位置における結果の平均値を示している。これから明らかなように、本発明で定める方法にて育成した単結晶から得られたウェーハは、従来の製造方法によるものに比較して、赤外線散乱体や転位クラスターなどのGrown-in欠陥は少なく、TZDBの良品率が高い品質のすぐれたものとなっている。

【0046】

【表1】

表 1

垂直方向 温度 勾配	単結晶 位置	リング状 OSF 外径比 (%)	赤外線 散乱体 平均密度 (個/cm ²)	転位クラ スター 平均密度 (個/cm ²)	初期酸化 膜耐圧 良品率 (%)	備考
中心部 大 外周部 小	上	0	0	0	96.4	本 発 明 例
	中	0	0	0	95.2	
	下	0	0	0	95.7	
中心部 小 外周部 大	上	41	3.4×10 ⁴	5.0×10 ³	70.3	比 較 例
	中	38	2.8×10 ⁴	6.2×10 ³	72.1	
	下	40	3.1×10 ⁴	5.3×10 ³	71.5	

ば、CZ法にて転位クラスターや赤外線散乱体のようなGrown-in欠陥をできるだけ少なくした大径長尺の高品質単結晶を、より速い引き上げ速度、すなわちより生産性よく製造することができる。このようにして得られた単結晶から得られるウェーハは、デバイス特性を劣化させる有害な欠陥が少ないため、今後のさらなるデバイスの高集積度化や小型化に対し、効果的に適用できるものである。

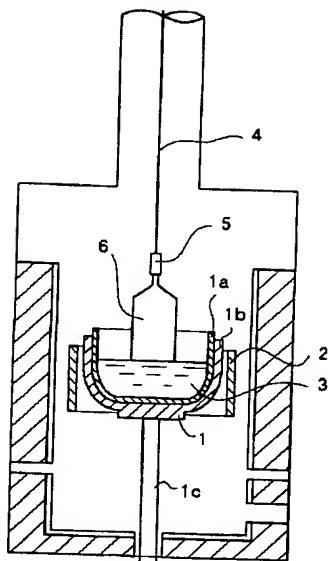
【図面の簡単な説明】

【図1】通常のCZ法による単結晶の引き上げ育成に用いられている単結晶育成装置の模式的断面図である。

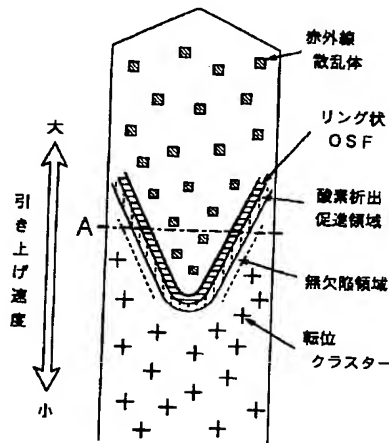
【図2】単結晶育成時の引き上げ速度と結晶欠陥の発生位置との一般的な関係を模式的に説明した図である。

【図3】引き上げ育成中の単結晶内部の温度分布を説明

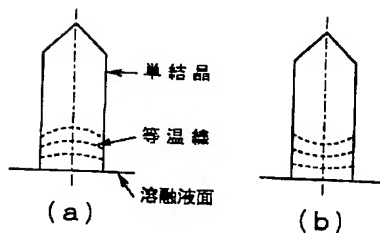
【図1】



【図2】



【図3】



した図である。

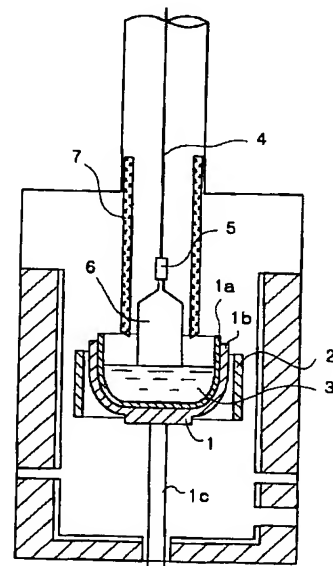
【図4】実施例にて用いた単結晶育成装置の模式的断面図である。

【図5】実施例にて作製した、引き上げ速度を連続して変えた単結晶について、縦断面における欠陥の分布を模式的に示した図である。

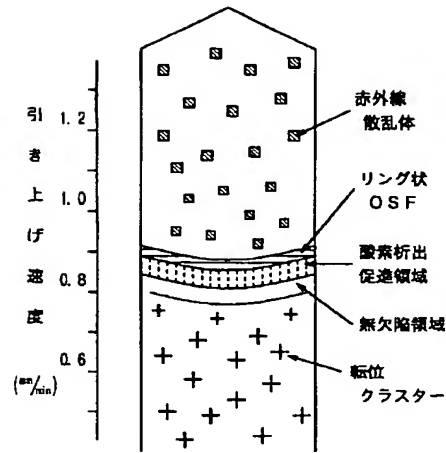
【符号の説明】

- | | | |
|--------------|---------------|----|
| 1. ルツボ | 1a. ルツボ内層保持容器 | 1 |
| b. ルツボ外層保持容器 | | |
| 1c. ルツボ支持軸 | 2. ヒーター | 3. |
| 溶融液 | | |
| 4. 引き上げ軸 | 5. シードチャック | 6. |
| 単結晶 | | |
| 7. 冷却用円筒 | | |

【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 江頭 和幸
佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地住
友シチックス株式会社内
(72)発明者 久保 高行
佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地住
友シチックス株式会社内

(72)発明者 堀井 淳二
佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地住
友シチックス株式会社内
(72)発明者 木崎 信吾
佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地住
友シチックス株式会社内

Fターム(参考) 4G050 FF51 FF55
4G077 AA02 BA04 CF00 EH06 EH09

THIS PAGE BLANK (USPTO)